



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 298 860
A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

㉑ Numéro de dépôt: 88401752.6

㉓ Int. Cl.⁴: C 04 B 35/48
B 22 D 41/08

㉒ Date de dépôt: 05.07.88

㉔ Priorité: 07.07.87 FR 8709643

㉕ Demandeur: VESUVIUS FRANCE S.A.
68, rue de la Gare
F-59750 Feignies (FR)

㉖ Date de publication de la demande:
11.01.89 Bulletin 89/02

㉗ Inventeur: Rancoule, Gilbert
54 Vauban A Avenue de l'Europe
F-59600 Maubeuge (FR)

㉘ Etats contractants désignés: BE DE ES

Morris, Martin
Box 94 R-D 1
Imperial, PA 15126 (US)

㉙ Mandataire: Mongrédiens, André et al
c/o SOCIETE DE PROTECTION DES INVENTIONS 25, rue
de Ponthieu
F-75008 Paris (FR)

㉚ Composition réfractaire pour plaques-tiroirs et son procédé de fabrication.

㉛ La composition réfractaire de l'invention est préparée à partir d'un mélange contenant, en poids, de 70 à 81% d'alumine, de 10 à 20% de zircone-alumine comprenant, en poids, de 20 à 40% de zircone et de 60 à 80% d'alumine, de 1 à 4% de silicium sous forme divisée, de 2 à 7% de carbone sous forme divisée et de 4 à 15% de carbone volatil.

Application à la réalisation de plaques-tiroirs pour contrôler les coulées de métal liquide.

EP 0 298 860 A1

Description**COMPOSITION REFRACTAIRE POUR PLAQUES-TIROIRS ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

La présente invention a pour objet une composition réfractaire utilisable pour la réalisation de plaques-tiroirs utilisées pour contrôler les jets de coulée de métal liquide ainsi qu'un procédé de préparation de ce matériau.

Dans l'industrie métallurgique, il est nécessaire de pouvoir contrôler les jets d'acier ou autres métaux liquides qui s'écoulent par le fond d'une poche de coulée soit dans un distributeur, soit dans une lingotière. En effet, au début de la coulée, la quantité de métal contenue dans la poche étant importante, la hauteur de liquide est élevée et la pression est forte il y a donc un fort débit. Au contraire, en fin de coulée, la quantité de liquide contenue dans la poche étant faible, la hauteur de celui-ci est également faible et on a une pression réduite, ce qui entraîne un débit plus faible. Afin d'obtenir un débit constant, il est nécessaire de pouvoir contrôler le jet. Ceci est obtenu grâce à des systèmes mécaniques montés sous les poches de coulée et qui comportent des plaques coulissant horizontalement afin de boucher plus ou moins les buses de coulée. Ces plaques, comme les autres dispositifs du système de coulée, sont soumises à des contraintes sévères en cours d'utilisation car ces éléments subissent des cycles thermiques de grande amplitude, notamment quand la durée entre deux coulées consécutives est importante.

Les éléments qui souffrent le plus sont la poche de coulée, les plaques-tiroirs et le mécanisme de commande de ces dernières. En effet, ces éléments subissent une pression importante et, comme il est souvent nécessaire d'interrompre la coulée, par exemple pour déplacer la poche d'une lingotière à la suivante, les plaques subissent des cycles thermiques. Si l'on utilise un répartiteur, c'est-à-dire un récipient de faible hauteur avec un certain nombre d'orifices permettant une coulée simultanée dans plusieurs lingotières, le répartiteur subit moins de chocs thermiques et sa durée de vie est plus longue.

Les principales détériorations qui peuvent affecter les plaques-tiroirs sont essentiellement l'écaillage, la fissuration (qui peut aller jusqu'à provoquer des ruptures) et le collage d'une couche plus ou moins épaisse de métal : ce collage ne résulte pas en général d'une solidification du métal au contact du matériau constitutif des plaques, mais plutôt de réactions chimiques entre le métal et ce matériau. De nombreux matériaux ont été proposés jusqu'à ce jour pour la réalisation des plaques-tiroirs, mais aucun ne donne des résultats entièrement satisfaisants car aucun ne présente simultanément une bonne tenue à l'écaillage, à la fissuration et au collage.

Le brevet américain US-A-4 585 485 décrit une composition réfractaire pour la coulée des métaux fondus, qui comprend :

- un matériau réfractaire comprenant du corindon et de la zircone monoclinique avec 80 à 98% en poids de Al₂O₃ et 2 à 20% en poids de ZrO₂,
- une poudre à base de silicium,
- une poudre à base de carbone, et
- éventuellement un matériau réfractaire base de mullite, de baddeleyite et corindon avec Al₂O₃, ZrO₂ et SiO₂, et d'autres réfractaires et/ou de l'alumine.

Cette composition présente certains inconvénients. En effet, elle n'a pas une tenue suffisante à la corrosion par l'acier fondu en raison de sa faible teneur en zircone, et la présence d'un constituant réfractaire du type mullite est préjudiciable à la tenue de la composition (collage, réaction chimique avec l'acier) car ces réfractaires contiennent de la silice.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients en proposant une composition réfractaire pour plaquestiroirs présentant une bonne résistance aussi bien à l'écaillage qu'à la corrosion ou au collage.

Selon la principale caractéristique de la composition réfractaire objet de l'invention, celle-ci comprend, en poids :

- de 70 à 81% d'alumine frittée et/ou calcinée,
- de 10 à 20% de zircone-alumine comprenant en poids de 20 à 40% de zircone et de 60 à 80% d'alumine,
- de 1 à 4% de silicium, et
- de 6 à 22% de carbone.

De préférence, la proportion de zircone-alumine est comprise entre 15 et 20% en poids et ce constituant comprend essentiellement du corindon et de la zircone monoclinique.

Quant à la proportion de silicium, elle est de préférence comprise entre 1 et 2% en poids.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de cette composition réfractaire en vue de fabriquer un objet donné. Selon la principale caractéristique de ce procédé, celui-ci comprend les étapes suivantes consistant à :

- (a) - réaliser un mélange comportant, en poids :
 - de 70 à 81% d'alumine frittée et/ou calcinée se trouvant sous forme divisée,
 - de 10 à 20% de zircone-alumine se trouvant sous forme divisée et comprenant, en poids, de 20 à 40% de zircone et de 60 à 80% d'alumine,
 - de 1 à 4% d'une poudre contenant du silicium,
 - de 2 à 7% de carbone sous forme divisée, et
 - de 4 à 15% d'un liant contenant du carbone volatil ;
- (b) - agiter intensément le mélange ;

- (c) - donner au mélange la forme de l'objet à fabriquer, et
 (d) - soumettre ce mélange un traitement thermique en atmosphère réductrice, ce traitement étant effectué à une température comprise entre 900 et 1500°C, et de préférence entre 1300 et 1500°C, pendant une durée de 1 à 10 heures.

L'expression "se trouvant sous forme divisée" signifie que le constituant considéré se trouve sous forme de particules de faibles dimensions, c'est-à-dire sous forme de poudre, de grains, de billes, etc.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre de ce procédé, la proportion de zircone-alumine dans le mélange est comprise entre 15 et 20% en poids et la zircone-alumine contient essentiellement du corindon et de la zircone monoclinique.

Quant à la poudre contenant du silicium, elle peut être constituée soit de silicium pur, soit d'un composé d'aluminium et de silicium. Le mot "poudre" doit être pris dans son sens le plus général et signifie que ce composé se trouve sous forme divisée, c'est-à-dire sous forme de grains, particules solides, billes, etc. De préférence, les grains ou particules de silicium ont des dimensions inférieures ou égales 150 µm et la proportion de silicium dans le mélange est comprise entre 1 et 2% en poids.

Eventuellement, le procédé peut comporter les étapes supplémentaires suivantes consistant à :

(e) - imprégner le mélange avec un produit d'imprégnation, et

(f) - soumettre le mélange à un étuvage pour éliminer les produits volatils en excès.

De préférence, le produit d'imprégnation est choisi parmi les goudrons, les brais et les résines tandis que la quantité de produit d'imprégnation est inférieure ou égale à 14% en poids.

L'utilisation de composants céramiques ayant un faible coefficient de dilatation thermique tels que l'alumine et la zirconealumine, permet d'améliorer la résistance à la corrosion par l'acier et par le laitier.

Les inventeurs ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la zircone-alumine utilisée contient de 20 à 40% de zircone et de 60 à 80% d'alumine. En effet, si ce constituant contient moins de 20% en poids de zircone, matériau qui a une bonne résistance la corrosion et une grande dureté, ces qualités sont notamment réduites dans le composé. Mais, si la quantité de zircone dépasse 40% en poids, la résistance mécanique de la zircone-alumine diminue et le volume de zircone monoclinique varie rapidement, ce qui entraîne la création de contraintes dans le matériau réfractaire.

La zircone-alumine est utilisée dans la composition réfractaire pour créer une différence de dilatation thermique afin de diminuer les contraintes dues aux chocs thermiques. L'utilisation de ce composé au lieu d'autres matériaux tels que la mullite ou la zircone-mullite, qui ont des coefficients de dilatation thermique faibles, permet de diminuer la présence de silice dans le réfractaire. En effet, la silice présente dans tous les cas un très mauvais comportement vis-à-vis de la corrosion par l'acier, ce qui peut expliquer dans la plupart des cas le collage de l'acier à la surface des plaques-tiroirs.

Dans les compositions réfractaires employées pour la réalisation de plaques-tiroirs utilisées jusqu'à présent, on a utilisé la zircone-mullite pour éviter les chocs thermiques et améliorer la résistance à l'écaillage, mais la présence de silice entraîne certains inconvénients dus aux réactions chimiques à la surface de la plaque-tiroir.

La proportion de silice ou de silicium métallique doit donc être maintenue assez faible afin de réduire la concentration des silicates afin d'éviter les réactions entre la composition réfractaire et l'acier. D'autre part, le silicium métallique (ou d'autres métaux si le silicium est amené sous forme d'un composé d'aluminium et de silicium) présente l'inconvénient de diminuer la taille des pores de la plaque-tiroir, entraînant une mauvaise imprégnation de la plaque dans le cas où, au cours de la fabrication, on prévoit une étape supplémentaire d'imprégnation.

Le pourcentage de zircone-alumine dans la composition permet de maîtriser la résistance aux chocs thermiques et permet d'éviter les contraintes thermiques dans le réfractaire en faisant varier le coefficient de dilatation thermique de l'ensemble. Si la proportion de zircone-alumine dans la composition dépasse 30% ou si l'on ajoute d'autres composants tels que la zircone-mullite ayant un faible coefficient de dilatation thermique, on a un plus gros risque d'écaillage.

La présence de silicium dans une telle composition a deux objectifs : d'une part, obtenir une bonne résistance mécanique et, d'autre part, améliorer la résistance à l'oxydation. On a pu observer que les meilleurs résultats sont obtenus avec une proportion faible de silicium, c'est-à-dire de 1 à 4% et de préférence de 1 à 2% en poids et, en tout état de cause, inférieure à 7%.

Quant à la présence de carbone dans une telle composition réfractaire, elle améliore la résistance au collage, mais le risque d'oxydation augmente lorsque la proportion de carbone augmente.

L'utilisation de carbone introduit sous forme pulvérulente est due à la nécessité de catalyser la formation de carbure de silicium afin d'améliorer la coulabilité du mélange utilisé pour réaliser les plaques-tiroirs selon la présente invention et d'améliorer les qualités chimiques de cette plaque pour diminuer sa mouillabilité par l'acier. Si le pourcentage de carbone mis dans la composition sous forme pulvérulente dépasse 7% en poids dans le produit fini, le matériau sera moins rigide et la résistance à l'oxydation diminuera, ce qui entraînera des problèmes en surface pendant l'utilisation.

Quant à l'étape d'imprégnation, elle n'est pas indispensable, mais permet d'augmenter la durée de vie des plaques réfractaires par une limitation des effets de mouillage de la plaque par l'acier : on améliore ainsi la résistance au collage.

La fabrication d'une plaque-tiroir ou autre objet réfractaire à partir de la composition réfractaire selon la présente invention se déroule de la manière suivante :

On mélange d'abord les différents constituants amenés sous forme de poudre ou sous toute autre forme divisée et on soumet le mélange à une agitation intense, par exemple à l'aide d'une turbine. Le mélange comprend également un liant, par exemple une résine phénolique si l'on opère à basse température ou un brai si l'on opère à température élevée. On donne ensuite au mélange la forme de la plaque ou de l'objet à réaliser, par exemple à l'aide d'une presse hydraulique ou mécanique.

La plaque est ensuite soumise à un traitement thermique fonction du liant utilisé, ce traitement étant effectué dans une atmosphère réductrice. La température du traitement est comprise entre 900 et 1500°C, de préférence entre 1300 et 1500°C, afin de donner à la composition réfractaire de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion et à l'oxydation ainsi qu'une bonne résistance aux chocs thermiques et une bonne distribution des dimensions des pores. En effet, c'est vers 800-900°C que commence à se produire l'élimination des matières volatiles contenues dans les résines et la formation des chaînes carbonées. Et c'est à des températures de l'ordre de 1300 à 1500°C qu'ont lieu les réactions de type céramique et notamment la formation de carbure de silicium. Quant à la durée de traitement, elle peut inclure ou non une phase de montée en température et sera choisie par l'homme du métier en fonction de chaque cas particulier, notamment en fonction du type de four et du type de cuisson.

Si nécessaire, les plaques peuvent être imprégnées avec un ou plusieurs produits d'imprégnation tels que les brais, les goudrons, l'huile de goudron ou également des résines synthétiques ou organiques. Dans ce cas, il est nécessaire de prévoir une étape supplémentaire d'étuvage afin d'éliminer les matières volatiles en excès et de ramener la composition aux valeurs désirées.

A titre d'essai, on a réalisé plusieurs plaques-tiroirs à partir de diverses compositions réfractaires conformes à la présente invention. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Les exemples 1 à 4 concernent des compositions conformes à l'invention tandis que l'exemple 5 concerne une composition de l'art antérieur. Dans tous les cas, on a utilisé une zircone-alumine contenant environ 25% en poids de zircone et 75% en poids d'alumine. Le traitement thermique a été effectué dans un four maintenu à 1400°C pendant 1 heure et il n'y a pas eu d'étape supplémentaire d'imprégnation.

30

35

40

45

50

55

60

65

T A B L E A U

	EX.1	EX.2	EX.3	EX.4	EX.5 comparatif
alumine	78	75	71	70	83
zircone-	10	15	15	20	5
alumine					
carbone	4	2	4	2	2
brai	-	-	-	-	-
résine	6	6	6	6	6
poudre de	2	2	4	2	4
silicium					
gravité spé-	3,62	3,68	3,65	3,71	3,58
cifique appa-					
rente (g/cm^3)					
porosité (%)	13,4	16,5	14,7	14,7	15,6
densité	3,13	3,08	3,11	3,18	3,10
module de	192	159	226	120	245
rupture					
(10^5 Pa)					
résistance à	bonne	excellente	excellente	excellente	mauvaise
l'écaillage					
résistance au	excellente	excellente	bonne	excellente	moyenne
collage					
résistance à	excellente	excellente	excellente	excellente	bonne
la corrosion					

Ainsi, la composition réfractaire objet de l'invention présente des avantages particulièrement intéressants puisqu'elle donne, comme on le voit d'après le tableau ci-dessus, une très bonne résistance aussi bien à l'écaillage qu'au collage ou à la corrosion.

SP 3749 MDT

5

Revendications

- 10 1. Composition réfractaire pour plaques-tiroirs utilisées dans la coulée de métaux liquides, caractérisée en ce qu'elle comprend, en poids :
 - de 70 à 81% d'alumine frittée et/ou calcinée,
 - de 10 à 20% de zircone-alumine comprenant en poids de 20 à 40% de zircone et de 60 à 80% d'alumine,
 - de 1 à 4% de silicium, et
 - de 6 à 22% de carbone.
- 15 2. Composition réfractaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion de zircone-alumine est comprise entre 15 et 20% en poids.
- 20 3. Composition réfractaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que la zircone-alumine comprend essentiellement du corindon et de la zircone monoclinique.
4. Composition réfractaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion de silicium est comprise entre 1 et 2% en poids.
5. Procédé de préparation d'une composition réfractaire en vue de fabriquer un objet donné, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes consistant à :
- 25 (a) - réaliser un mélange comportant en poids :
 - de 70 à 81% d'alumine frittée et/ou calcinée se trouvant sous forme divisée,
 - de 10 à 20% de zircone-alumine se trouvant sous forme divisée et comprenant, en poids, de 20 à 40% de zircone et de 60 à 80% d'alumine,
 - de 1 à 4% d'une poudre contenant du silicium,
 - de 2 à 7% de carbone sous forme divisée, et
 - de 4 à 15% d'un liant contenant du carbone volatil ;
- (b) - agiter intensément le mélange ;
- (c) - donner au mélange la forme de l'objet à fabriquer, et
- 35 (d) - soumettre ce mélange un traitement thermique en atmosphère réductrice, ce traitement étant effectué à une température comprise entre 900 et 1500°C, et de préférence entre 1300 et 1500°C, pendant une durée de 1 à 10 heures.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la proportion de zircone-alumine dans le mélange est comprise entre 15 et 20% en poids.
- 40 7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la zircone-alumine contient essentiellement du corindon et de la zircone monoclinique.
8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite poudre contenant du silicium est composée essentiellement de silicium pur.
9. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite poudre est constituée d'un composé d'aluminium et de silicium.
- 45 10. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la taille des grains de silicium est inférieure ou égale à 150 micromètres.
11. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la proportion de silicium dans le mélange est comprise entre 1 et 2% en poids.
- 50 12. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte en outre les étapes suivantes consistant à :
 - (e) - imprégner le mélange avec un produit d'imprégnation, et
 - (f) - soumettre le mélange à un étuvage pour éliminer les produits volatils en excès.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le produit d'imprégnation est choisi parmi les goudrons, les brais et les résines.
- 55 14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la proportion du produit d'imprégnation est inférieure ou égale à 14% en poids.

60

65



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 88 40 1752

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	US-A-4 585 485 (SHIKANO et al.) * Résumé; colonne 6, lignes 29-63 * ---	1-13	C 04 B 35/48 B 22 D 41/08
A	EP-A-0 218 026 (DIDIER-WERKE) * Résumé * ---	1, 3, 5, 7	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 22, juin 1986, page 339, résumé no. 191794k, Columbus, Ohio, US; & JP-A-60 180 950 (HARIMA REFRACTORIES CO., LTD) 14-09-1985 ----		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 20, novembre 1985, page 303, résumé no. 165210b, Columbus, Ohio, US; & JP-A-60 96 567 (HARIMA REFRACTORIES CO. LTD) 30-05-1985 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			B 22 C C 04 B
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	28-09-1988	MAILLIARD A.M.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			